

**DEFOAMING AGENT**

Patent Number: JP59173109  
Publication date: 1984-10-01  
Inventor(s): TATSU HARUMI; others: 01  
Applicant(s):: NIPPON MEKTRON KK  
Requested Patent: ☒ JP59173109  
Application JP19830048519 19830323  
Priority Number(s):  
IPC Classification: B01D19/04 ; C09K3/18  
EC Classification:  
Equivalents: JP1003122B, JP1521018C

---

**Abstract**

---

**PURPOSE:**To provide a defoaming agent having an excellent inhibiting effect for the formation of bubbles due to an organic solvent or especially an organic solvent contg. a water and oil-repellent agent by using trifluorochloroethylene.

**CONSTITUTION:**The defoaming agent consists of a polymer or a copolymer contg. about  $\geq 60$ wt% trifluorochloroethylene. The defoaming agent is prepared by dissolving or dispersing said polymer in an organic solvent. The liquid or oily polymer itself can be used as the defoaming agent, but is usually diluted to about 1% or preferably to about 10% for the purpose. The defoaming agent is generally prepared by dissolution as a soln. contg. about 5-35wt% copolymer of 10-75wt% vinyl monomer contg. a perfluoroalkyl group and 90-25wt% other vinyl monomer, and is excellent in inhibiting effect of formation of bubbles of an organic solvent soln. contg. a water-and oil-repellent agent.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—173109

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
B 01 D 19/04  
C 09 K 3/18

識別記号  
1 0 2

庁内整理番号  
8314—4D  
7229—4H  
7229—4H

⑬ 公開 昭和59年(1984)10月1日  
発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ 消泡剤

⑮ 特 願 昭58—48519  
⑯ 出 願 昭58(1983)3月23日  
⑰ 発 明 者 達春美  
日立市弁天町3の3の24

⑱ 発 明 者 松井泰典  
北茨城市磯原町磯原1890の10  
⑲ 出 願 人 日本メクトロン株式会社  
東京都港区芝大門1丁目12番15号  
⑳ 代 理 人 弁理士 吉田俊夫

明 細 書

1 発明の名称

消泡剤

2 特許請求の範囲

1. トリフルオロクロルエチレン重合体を有効成分とする消泡剤。
2. 粘度約 0.1 ～ 1000 センチストークス (25℃) のトリフルオロクロルエチレン重合体を用いられた特許請求の範囲第1項記載の消泡剤。
3. 有機溶媒系の被消泡対象に添加される特許請求の範囲第1項記載の消泡剤。
4. 撥水撥油剤を含有する有機溶媒溶液系の被消泡対象に添加される特許請求の範囲第3項記載の消泡剤。

3 発明の詳細な説明

本発明は、消泡剤に関する。更に詳しくは、有機溶媒、特に撥水撥油剤を含有する有機溶媒溶液による起泡に対する抑制効果の点ですぐれている消泡剤に関する。

従来から、種々の消泡剤が多数提案されており、

例えば(1)ポリジメチルシロキサン、ポリフェニルメチルシロキサン、ポリプロピルメチルシロキサンなどを主成分とするもの、あるいはこれらを炭化水素油、ポリエーテル油などのオイル組成物としたものまたは微粉末シリカなどとのコンパウンドとしたものなどのシリコン系消泡剤(特公昭47—13487号公報、同42—22455号公報、特開昭49—109276号公報、同48—36084号公報参照)、(2)ポリエチレングリコール、コポリ(エチレングリコール・プロピレングリコール)などのポリアルキレングリコール(特公昭50—1475号公報参照)、(3)多価金属石けん(特公昭42—11328号公報参照)、(4)アルキルリン酸エステルまたはアルキル亜リン酸エステル(特公昭47—12177号公報参照)などが挙げられる。

これらは、いずれも水性系の溶液およびエマルジョンの消泡を主たる対象としており、一部に有機溶媒溶液を対象にしているものもみられるが、その効果はわずかである。即ち、これらの消泡剤は、水/炭化水素系界面活性剤による泡を消すこ

とができるものの、より表面張力の小さい有機溶媒系の泡を消すことはできない。また、通常のフッ素系界面活性剤で、下記のような構造を有するものについても、有機溶媒系の泡を消す効果は、格別すぐれているものとはいえない。

$R_f-R$   $R_f$ :疎油性基(または疎水性基)

$R$ :親油性基(または親水性基)

特に、ポリフルオロカーボン基含有共重合体の有機溶媒溶液よりなる撥水撥油剤などから有機溶媒を回収するとき場合などに泡立ちが激しく、通常用いられているような消泡剤を用いて、かかる系の起泡を抑制することは實際上不可能に近かった。

本発明者らは、有機溶媒、特に撥水撥油剤を含有する有機溶媒溶液による起泡に対する抑制効果のすぐれた消泡剤を求めて種々検討の結果、トリフルオロクロル重合体がきわめて有効であることを見出した。

従つて、本発明は消泡剤に係り、この消泡剤はトリフルオロクロルエチレン重合体、好ましくは

重合体のこうした溶解または分散を達成せしめるためには、この重合体が液状乃至油状であることが好ましく、具体的には25℃における粘度が約0.1～1000センチストークスのトリフルオロクロル重合体が用いられる。

消泡剤は、これら液状乃至油状の重合体それ自身であつてもよいが、一般には約1%程度迄、好ましくは約10%程度迄希釈して用いられる。希釈のためには、有機溶媒、例えばメタノール、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルイソブチルケトン、ベンゼン、トルエン、キシレン、灯油、四塩化炭素、トリクロルエチレン、1,1,2-トリフルオロ-1,2,2-トリクロルエタン、フロン類などが用いられる。

本発明に係る消泡剤は、有機溶媒、特に撥水撥油剤を含有する有機溶媒溶液による起泡に対する抑制効果の点で特にすぐれている。撥水撥油剤は、通常パーフルオロアルキル基を有するビニル単量体約10～75重量%と他のビニル単量体約90～25重量%との共重合体を、1,1,3-トリクロル

粘度約0.1～1000センチストークス(25℃)のトリフルオロクロルエチレン重合体を有効成分としてなる。

トリフルオロクロルエチレン重合体としては、トリフルオロクロルエチレンの単独重合体のみならず、トリフルオロクロルエチレンとトリフルオロメチルビニルエーテル、パーフルオロアルキルパーフルオロビニルエーテル、パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、アルキルアクリレート、アルキルメタクリレート、ジエン系単量体、スチレン系単量体、アクリルアミド、メタクリルアミド、ハロゲン化ビニル、ハロゲン化ビニリデンなどとの共重合体が用いられる。共重合体が用いられる場合には、トリフルオロクロルエチレンは共重合体中少くとも約60重量%以上共重合されていなければ、本発明の目的を達成することができない。

これらのトリフルオロクロルエチレン重合体を利用しての消泡剤の調製は、有機溶媒中にこの重合体を溶解または分散させることにより行われる。

エタン、1,1,2,2-テトラクロルエチレン、トリクロルエチレン、トルエン、キシレン、酢酸ブチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、1,2,2-トリフルオロ-1,1,2-トリクロルエタン、フロン類などに、約5～35重量%の濃度に溶解して調製されている。こうした撥水撥油剤を含有する有機溶媒溶液としては、例えば撥水撥油剤を含有するドライクリーニング使用液などがあり、この使用液からパークロルエチレンなどを回収する際にみられる起泡は、本発明に係る消泡剤の添加により有効に防止される。これ以外には、ポリアクリレート系またはポリウレタン系の塗料、あるいはシリコン系ワニスなどの消泡に有効である。添加される消泡剤は、撥水撥油剤、塗料、ワニスなどの固形分または不揮発分に対し、約0.1～100重量%、一般には約0.5～10重量%の割合で用いられる。

本発明に係る消泡剤は、有機溶媒、特に撥水撥油剤を含有する有機溶媒溶液による起泡に対する抑制効果の点ですぐれており、しかも撥水撥油剤

などの本来の効果を殆んど損わせることがない。

次に、実施例について本発明を説明する。なお、参考例は、実施例で用いられた消泡剤としての重合体の製造法について記載している。

#### 参考例 1

1,1,2-トリフルオロ-1,2,2-トリクロルエタン 100 ml、トリフルオロクロルエチレン 10.0 g、アゾビスイソブチロニトリル 0.5 g および n-ブチルメルカプタン 0.5 g を、容量 200 ml のステンレススチール製オートクレープ中に仕込み、十分に窒素置換した後、70～80℃で48時間重合反応させた。反応終了後、溶媒を除去すると、22センチストークス（25℃）の粘度を有するポリ（トリフルオロクロルエチレン）9.3 g が得られた。

#### 参考例 2

1,1,2-トリフルオロ-1,2,2-トリクロルエタン 100 ml、パーフルオロプロピルビニルエーテル 2.0 g、アゾビスイソブチロニトリル 0.5 g および n-ブチルメルカプタン 0.5 g を、容量 200

ml のステンレススチール製オートクレープ中に仕込み、十分に窒素置換した後70℃とした。そこに、2時間にわたって、トリフルオロクロルエチレン 8.0 g を注入する。70～80℃で4時間重合反応させた後、溶媒を除去すると、17センチストークス（25℃）の粘度を有するトリフルオロクロルエチレン-パーフルオロプロピルビニルエーテル共重合体が9.5 g 得られた。

#### 実施例 1

パーフルオロオクチルエチルアクリレート-シクロヘキシルアクリレート（重量比50：50）共重合体の1,1,1-トリクロルエタン溶液よりなる撥水撥油剤をパークロルエチレンで0.5%の濃度に希釈し、この希釈液中の重合体に対して5%相当量の参考例1で得られた消泡剤を添加する。この溶液10 ml を、内径15 mm、容量25 ml の栓付き試験管に入れ、10回上下に激しく振り、その後および60秒後の泡の高さを0.5 ml 単位で測定した。

#### 実施例 2

実施例1において、共重合体としてパーフルオロオクチルエチルアクリレート-ベンジルメタクリレート（重量比50：50）共重合体が用いられた。

#### 実施例 3～5

実施例1において、共重合体溶液よりなる撥水撥油剤の代りに、市販の撥水撥油剤が用いられた。

（実施例3）旭硝子製品 AG-650

（実施例4）花王石鹼製品 ワンダーガード

（実施例5）ゲンブ製品 ソシアルフィニッシュⅡ

起泡試験の結果は、次の表1に示される。なお、消泡剤を添加しない場合のデータも、そこに併記されている。

表 1

実施例	消泡剤添加時		消泡剤添加なし時	
	直後の泡の高さ	60秒後の泡の高さ	直後の泡の高さ	60秒後の泡の高さ
1	3	0.5	12	8
2	3	1.0	13	7
3	4	1.5	14	10
4	5	1.0	14	10
5	5	1.5	13	9

#### 実施例 6

実施例1～5で用いられた撥水撥油剤溶液に、この溶液中の重合体に対して5%相当量の参考例2で得られた消泡剤を添加し、起泡試験を行なった。得られた結果は、次の表2に示される。

表 2

No	撥水撥油剤	泡の高さ mm	
		直後	60秒後
1	実施例 1	3	0.5
2	" 2	3	1.0
3	" 3	4	1.0
4	" 4	4	1.0
5	" 5	5	1.5

#### 実施例 7～10

実施例6において、消泡剤として市販のポリ（トリフルオロクロルエチレン）であるダイフロイル（ダイキン製品）が用いられた。起泡試験の結果は、次の表3に示される。

表 3

実施例	消 泡 剤	撥水撥油剤	泡 の 高 さ mm	
			直 後	60 秒 後
7	ダイフロイル#1	実施例 1	3	0.5
		" 2	4	1.0
		" 3	4	1.0
		" 4	4	0.5
		" 5	5	0.5
8	ダイフロイル#3	実施例 1	4	0.5
		" 2	5	1.0
		" 3	4	1.0
		" 4	4	1.0
		" 5	5	0.5
9	ダイフロイル#10	実施例 1	4	0.5
		" 2	4	0.5
		" 3	4	1.0
		" 4	5	1.0
		" 5	5	1.0
10	ダイフロイル#20	実施例 1	4	1.0
		" 2	3	1.0
		" 3	4	1.0
		" 4	4	1.0
		" 5	5	1.0
11	ダイフロイル#100	実施例 1	4	0.5
		" 2	5	1.0
		" 3	5	1.0
		" 4	6	1.5
		" 5	6	1.5

## 実施例 15

前記表 1 の消泡剤添加または添加なし溶液に、ツイル布（綿 65 %、ポリエステル 35 %）を浸漬し、撥水性および撥油性の試験を行なった。次の表 5 の結果に示されるように、消泡剤の添加によっても、撥水撥油性は殆んど低下しないことが分る。

表 4

No	撥水撥油剤	消泡剤添加		消泡剤添加なし	
		撥水性	撥油性	撥水性	撥油性
1	実施例 1	70	100	70 <sup>+</sup>	110
2	" 2	80	110	80 <sup>+</sup>	120
3	" 3	90	120	90	120
4	" 4	90	120	90	120
5	" 5	90	100	90	110

## 〔撥水性試験〕

処理されたツイル布上に一滴の水を滴下し、5 分間経過後の状態を観察した。

撥水性評価	水滴の状態
100	表面に付着湿潤がみられない
90	表面にわずかに付着湿潤がみられる
80	表面に部分的に付着湿潤がみられる
70	表面に湿潤がみられる
50	表面全体に湿潤がみられる
0	表裏両面にわたって完全に湿潤がみられる

## 実施例 12 ~ 14

実施例 6 において、消泡剤として市販のポリ（トリフルオロエチレン）であるハロカーボンオイル（ジャパンマシナリ製品）が用いられた。起泡試験の結果は、次の表 4 に示される。

表 4

実施例	消 泡 剤	撥水撥油剤	泡 の 高 さ mm	
			直 後	60 秒 後
12	ハイカーボンオイル 1.8/100	実施例 1	3	1.0
		" 2	4	1.0
		" 3	4	1.0
		" 4	5	1.0
		" 5	5	1.5
13	ハイカーボンオイル 100/100	実施例 1	3	1.0
		" 2	4	1.0
		" 3	4	1.0
		" 4	5	1.0
		" 5	5	1.5
14	ハイカーボンオイル 11/14	実施例 1	4	1.0
		" 2	4	1.0
		" 3	4	1.0
		" 4	5	1.0
		" 5	5	1.5

## 〔撥油性試験〕

処理されたツイル布上に一滴の試験液（次の表に示される特定割合の混合液）を滴下し、5 分間経過後の状態を観察する。滴下された試験液が布上に保持されている場合には、更に n—ヘプタン含量の多い試験液で試験し、逆に布上に保持されない場合には、更にメジール含量の多い試験液で試験する。そして、布上に保持されるのに限界の試験液を以つて、次表の撥油性評価に基いて評価する。なお、撥油性評価において、100 % メジールを保持する場合を 50、100 % メジールを保持しない場合を 0 とする。

撥油性評価	メジール(容積%)	n—ヘプタン(容積%)
150	0	100
140	10	90
130	20	80
120	30	70
110	40	60
100	50	50
90	60	40
80	70	30
70	80	20
60	90	10
50	100	0
0	(100%メジールを保持しない)	

## 手 続 補 正 書 (自 発)

昭和58年7月13日



特許庁長官 若 杉 和 夫 殿

## 1. 事件の表示

昭和58年特許願第48519号

## 2. 発明の名称

消泡剤

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名 称 日本メクトロン株式会社

## 4. 代 理 人

住 所 東京都港区芝大門1-2-7 阿藤ビル501号

氏 名 (6600) 弁理士 吉 田 俊 夫  
電話 (03) 433-6347番

## 5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

## 6. 補正の内容

(1) 第10頁下第5行の「実施例7~10」を「実施例7~11」に訂正する。

(2) 第13頁第8行の「表4」を「表5」に訂正する。

